

**ORGANIC COMPOUND COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE**

Publication number: JP2001335955

Publication date: 2001-12-07

Inventor: MATSUZAKI AKIRA; ANDO SATOSHI; YOSHIMI  
NAOTO; KUBOTA TAKAHIRO; YAMASHITA MASAOKI

Applicant: NIPPON KOKAN KK

Classification:

- international: B05D3/10; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08;  
B32B15/18; B32B27/38; C09D5/08; C09D163/00;  
C09D201/00; C23C22/07; C23C22/40; C23C22/42;  
C23C26/00; C23C28/00; C23F11/00; B05D3/10;  
B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; B32B15/18;  
B32B27/38; C09D5/08; C09D163/00; C09D201/00;  
C23C22/05; C23C26/00; C23C28/00; C23F11/00;  
(IPC1-7): C23C22/07; B05D3/10; B05D7/14; B05D7/24;  
B32B15/08; B32B15/18; B32B27/38; C09D5/08;  
C09D163/00; C09D201/00; C23C22/40; C23C22/42;  
C23C26/00; C23C28/00; C23F11/00

- European:

Application number: JP20000161050 20000530

Priority number(s): JP20000161050 20000530

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001335955**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic compound coated steel sheet safe and harmless to a person in the production and also utilization, and excellent in corrosion resistance. **SOLUTION:** The surface of a galvanized steel sheet or an aluminum-based plated steel sheet is provided with an organic film containing any rust preventive addition component (B) selected from (a) Ca ion-exchanged silica and phosphate, (b) Ca ion-exchanged silica, phosphate and silicon oxide, (c) a calcium compound and silicon oxide, (d) a calcium compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate, (f) one or more kinds of organic compounds selected from triazoles, thiois, tiadiazoles, bazoles and thiuramis by 1 to 100 pts.wt. in total (solid content) to 100 pts.wt. (solid content) of a film forming organic resin (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335955

(P2001-335955A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/10		B 0 5 D 3/10	L 4 F 1 0 0
7/14		7/14	A 4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 E 4 K 0 2 6
	3 0 8		3 0 3 B 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-161050(P2000-161050)

(22) 出願日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(71) 出願人 000094123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 松崎 晃

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 安藤 聡

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100093253

弁理士 宮米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた有機被覆鋼板

(57) 【要約】

【課題】 製造工程や使用する際にも安全、無害であって、しかも優れた耐食性が得られる有機被覆鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、皮膜形成有機樹脂 (A) 100重量部 (固形分) に対して、(a) Ca イオン交換シリカ及びリン酸塩、(b) Ca イオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれた1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの防錆添加成分 (B) を合計で1~100重量部 (固形分) 含有する有機被覆を有することを特徴とする。

【請求項10】 皮膜形成有機樹脂(A)がOH基及び／又はCOOH基を有する有機高分子樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項11】 有機高分子樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項10に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項12】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂及び／又は炭化エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項11に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項13】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、8価クロムを含まない化成処理皮膜を有し、その上層に有機皮膜を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車、家電、建材用途などに最適な有機被覆鋼板に関し、製品を取扱う作業者やユーザーへの影響、製造時の排水処理対策、さらには使用環境下における製品からの有害物質の揮発、溶出などの環境問題に適應するために、製造時及び製品中に環境・人体に有害なクロム、鉛、カドミウム、水銀などの重金属を全く含まない環境適応型表面処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性（耐白錆性、耐赤錆性）を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸又はその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ、且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】 クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクロズドシステムで処理され、完全に還元・回収されて自然界には放出されていないこと、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からのクロム溶出もほぼゼロにできることから、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、8価クロムを含めた重金属の使用を自主的に削減しようとする動きが高まりつつある。また、産業製品のシェラダグラストを投棄した場合に環境を汚染しないようにするため、製品中にできるだけ重金属を含まない害害しくはこれを削減しようとする動きも始まっている。

【0004】 このようなことから、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロメート処理によらない無公害な処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提

案されている。このうち有機系化合物や有機樹脂を利用した方法もいくつか提案されており、例えば、以下のようないくつかの方法を挙げることができる。

【0005】 (1) タンニン酸を用いる方法（例えば、特開昭51-71233号）

(2) エポキシ樹脂とアミノ樹脂とタンニン酸を混合した熱硬化性塗料を用いる方法（例えば、特開昭63-90581号）

(3) 水系樹脂と多価フェノールカルボン酸の混合組成物を用いる方法（例えば、特開平8-325760号）などのようなタンニン酸のキレート力を利用する方法

【0006】 (4) ヒドラジン誘導体が溶液をブリキ又は亜鉛鉄板の表面に塗布する表面処理方法（例えば、特公昭53-27694号、特公昭56-10386号）

(5) アシルザルコンシンとベンゾトリアゾールとの混合液にアミンを付加させて得られたアミン付加塩を含む防錆剤を用いる方法（例えば、特開昭58-130284号）

(6) ベンゾチアゾール化合物などの複素環化合物とタンニン酸を混合した処理剤を用いる方法（例えば、特開昭57-198267号）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来技術には以下に述べるような問題点がある。まず、上記(1)～(4)の方法はいずれも耐食性の面で問題がある。これは、いずれの方法によっても、得られる皮膜が自己補修効果を有していないこと一因がある。すなわち、クロメート皮膜では、

(a) バリア効果：3価Cr主体の難溶性化合物（水和酸化物）による腐食因子（水、酸素、塩素など）に対する障壁効果

(b) 自己補修効果：6価Crによる腐食起点での保護皮膜形成効果

の両者の相乗効果によって高度の耐食性を発現する。ところが、従来のクロムフリー技術では、バリア効果についてはクロムに類することも有機樹脂などによってある程度代替できるが、自己補修効果については、6価Crの代替となる自己補修性発現物質が提供されていなかったため、高度の耐食性は実現できなかった。

【0008】 また、上記(1)の方法では耐食性が不十分であるだけでなく、処理後の均一な外観が得られない。また、上記(2)の方法は、特に亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に直接、薄膜状（0.1～5μm）の防錆皮膜を形成することを狙ったものではなく、このため亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に薄膜状に適用したとしても十分な防食効果は得られない。また、上記(3)の方法についても同様に耐食性が不十分である。

【0009】 さらに上記(4)の方法は亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板について適用したものではなく、

7

(i) Caイオン交換シリカ

膜厚が0.1〜5μmの有機被覆膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0018】(f)亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、皮膜形成有機樹脂(A)100重量部(固形分)に対して下記(e)及び(f)の防錆添加成分(B)を合計で1〜100重量部(固形分)含有する。

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

膜厚が0.1〜5μmの有機被覆膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0019】(g)亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、皮膜形成有機樹脂(A)100重量部(固形分)に対して下記(e)、(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(B)を合計で1〜100重量部(固形分)含有する。

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素

膜厚が0.1〜5μmの有機被覆膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0020】(h)亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、皮膜形成有機樹脂(A)100重量部(固形分)に対して下記(e)、(f)及び

(i)の防錆添加成分(B)を合計で1〜100重量部(固形分)含有する。

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

膜厚が0.1〜5μmの有機被覆膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0021】(g)上記【1】〜【8】のいずれかの有機被覆鋼板において、有機被覆膜が、さらに固形脂剤(C)を含み、該固形脂剤(C)の含有量が皮膜形成有機樹脂(A)100重量部(固形分)に対して1〜80重量部(固形分)であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【10】上記【1】〜【9】のいずれかの有機被覆鋼板において、皮膜形成有機樹脂(A)がOH基及び/又はCOOH基を有する有機高分子樹脂であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0022】(11)上記【10】の有機被覆鋼板にお

8

て、有機高分子樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【12】上記【11】の有機被覆鋼板において、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂及び/又は変性エポキシ樹脂であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【13】上記【1】〜【12】のいずれかの有機被覆鋼板において、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、8価クロムを含まない化成処理皮膜を有し、その上層に有機被覆膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0023】本発明の有機被覆鋼板の基本的な特徴は、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、必要に応じて、8価クロムを含まない化成処理皮膜を形成した上で、皮膜形成有機樹脂(A)、好ましくはOH基及び/又はCOOH基を有する有機高分子樹脂(さらに好ましくは熱硬化性樹脂、特に好ましくはエポキシ樹脂及び/又は変性エポキシ樹脂)に自己補修性発現物質(防錆添加成分)として、(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれか、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(B)を配合した有機被覆膜を形成した点にある。

【0024】本発明では、上記のように有機被覆膜中に、(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(B)(自己補修性発現物質)を適量配合することにより、特に優れた耐食性能(自己修復効果)を得ることができる。このような有機被覆膜中に上記(a)〜(f)の成分を配合した点により得られる耐食機構は以下のように考えられる。

【0025】まず、上記(a)〜(d)の成分は、発現作用によって自己補修性を発現するもので、その反応機構は以下のステップで進むと考えられる。

【第1ステップ】:腐食環境下において、めっき金属である亜鉛やアルミニウムよりも率なカルシウムが優先溶解する。

【第2ステップ】:リン酸塩の場合、加水分解反応によ

いる場合には、黒変を防止する目的で電気めっき浴に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）を添加し、めっき皮膜中にこれらの金属を ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

【0054】亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面には、必要に応じてクロム皮膜（8価クロムを含有する化成処理皮膜）以外の化成処理皮膜、すなわち8価クロムを含まない化成処理皮膜を形成することができる。この化成処理皮膜はめっき鋼板の活性度を抑制し、耐食性、密着性を向上する目的で形成されるもので、8価クロムを含有しない化成処理皮膜であればその種類に制限はない。

【0055】8価クロムを含有しない化成処理皮膜としては、例えば、

- (1) リン酸塩処理皮膜
  - (2) モリブデート又はタングステート処理皮膜、リン酸/モリブデン酸処理皮膜などの不動感化皮膜、
  - (3) 酸化リチウムなどのアルカリ金属酸化物と酸化ケイ素からなるアルカリシリケート処理皮膜
  - (4) 3価クロムからなる複合酸化物皮膜
  - (5) 酸化チタン、酸化ジルコニウムからなる酸化物皮膜
- などの無機系皮膜を適用することができる。

【0056】なお、上記(4)の3価クロムからなる複合酸化物皮膜としては、3価クロムの酸化物や水酸化物とシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの酸化物からなる複合酸化物皮膜などがそれに相当する。また、その製造方法については特に限定しないが、水溶性の3価クロム化合物を処理液として用いることが有効である。この水溶性の3価クロム化合物としては、水溶性のものであれば特に限定はなく、例えば、塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロムなど、酸クロムなどが挙げられるが、特に酢酸クロムや酢酸クロムなどのカルボン酸クロムが好ましい。また、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの酸化物としては、それら酸化物のコロイド及び/又は粉末を処理液に添加することが好ましい。

【0057】また、上記無機系皮膜以外に、例えば、

- (6) 薄層有機樹脂皮膜（膜厚0.1～2μm）又は有機複合シリケート皮膜
- (7) タンニン酸、フィチン酸、ホスホン酸などのキレート形成有機皮膜
- (8) 上記(1)、(2)、(3)のいずれかの無機系皮膜中に有機樹脂を配合した複合皮膜などを適用することができる。上記のなかでも特に酸化ケイ素を含有する難溶性皮膜（例えば、アルカリシリケート皮膜など）が、亜鉛の白錆を抑制する観点から最も望ましい。

【0058】上記化成処理皮膜中には、皮膜の加工性、

耐食性を向上させることを目的として、さらに有機樹脂を配合することができる。この有機樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリル-エチレン共重合体、アクリル-スチレン共重合体、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン樹脂などの1種又は2種以上を用いることができる。これらは水溶性樹脂及び/又は水分散性樹脂として皮膜中に導入できる。さらに、これらの水系樹脂に加えて、水溶性エポキシ樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性ブタジエンラバー（SBR、NBR、MBR）、メラミン樹脂、プロクロソシアネート、オキサジン化合物などを架橋剤として併用することが有効である。

【0059】上記化成処理皮膜中には、耐食性をさらに向上させるための添加剤として、さらに、ポリリン酸塩、リン酸塩（例えば、リン酸亜鉛、リン酸二水素アルミニウム、亜リン酸亜鉛など）、モリブデン酸塩、リン酸/モリブデン酸塩（例えば、リン酸/モリブデン酸アルミニウムなど）、有機リン酸及びその塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩など）、有機インヒビター（例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など）、有機化合物（例えば、ポリエチレングリコールなど）などの1種又は2種以上を配合してもよい。

【0060】さらに、その他の添加剤として、有機着色顔料（例えば、複合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン酸鉄、アンチモンドーパ型酸化物など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタニウムカップリング剤など）、メタモシアン酸付加物などの1種又は2種以上を添加することもできる。

【0061】また、上記化成処理皮膜中には、有機板鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）の1種以上を添加してもよい。なかでもNiイオンの添加が最も好ましい。この場合、鉄族金属イオンの濃度としては、処理組成物中で1/100000MD以上あれば所望の効果が得られる。鉄族金属イオンの濃度の上限は特に定めないが、濃度の増加に伴い耐食性に影響を及ぼさない程度とするのが好ましい。これらの化成処理皮膜の膜厚は3μm以下とする。膜厚が3μmを超えると、加工性、導電性が低下するためである。下限は特に定めないが、耐食性向上効果が認められる膜厚とすればよい。

【0062】亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面には、必要に応じて上記化成処理皮膜を形

15

加熱乾燥時にアルコキシシランの加水分解によるシラノール基の生成と樹脂粒子間のシラノール基の脱水縮合反応を利用して粒子間架橋を利用することができる。また、有機皮膜に使用する樹脂としては、有機樹脂をシランカップリング剤を介してシリカと複合化させた有機複合シリケートも好適である。

【0052】本発明では有機炭素の耐食性や加工性の向上を狙いとして、特に熱硬化性樹脂を用いることが望ましい。この場合、尿素樹脂（ブチル化尿素樹脂など）、メラミン樹脂（ブチル化メラミン樹脂）、ブチル化尿素・メラミン樹脂、ベンゾグアニミン樹脂などのアミノ樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物、フェノール樹脂などの硬化剤を配合することができる。

【0053】以上述べた有機樹脂の中で、耐食性、加工性、塗性を考慮すると、エポキシ樹脂、エチレン系樹脂が好ましく、特に、醇素などの腐食因子に対して優れた遮断性を有する熱硬化性のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が特に好適である。これらの熱硬化性樹脂としては、熱硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の付加物もしくは混合物などが挙げられ、これらのエポキシ基含有樹脂の1種を単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0054】本発明では、有機皮膜中に自己補修性無機物質である下記（a）～（f）のうちのいずれかの防錆添加成分（B）。

（a）Caイオン交換シリカ及びリン酸塩  
（b）Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素  
（c）カルシウム化合物及び酸化ケイ素  
（d）カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素  
（e）モリブデン酸塩  
（f）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物  
若しくは上記（e）及び／又は（f）に他の成分を配合した防錆添加成分（B）を添加する。これら成分（a）～（f）による防錆機構については先に述べた通りである。

【0055】上記成分（a）、（b）中に含まれるCaイオン交換シリカは、カルシウムイオンを多孔質シリカ粉末の表面に固定したもので、腐食環境下でCaイオンが放出されて沈殿物を形成する。Caイオン交換シリカとしては任意のものを用いることができるが、平均粒子径が8μm以下、望ましくは4μm以下のものが好ましく、例えば、平均粒子径が2～4μmのものを用いることができる。Caイオン交換シリカの平均粒子径が6μmを越えると耐食性が低下するとともに、塗料組成物中での分散安定性が低下する。

16

【0056】Caイオン交換シリカ中のCa濃度は1wt%以上、望ましくは2～8wt%であることが好ましい。Ca濃度が1wt%未満ではCa放出による防錆効果が十分に得られない。なお、Caイオン交換シリカの表面積、pH、吸着性については特に限定されない。

【0057】以上のようなCaイオン交換シリカとしては、商品名でW.R. Grace & Co. 製のSHIELD EX C303（平均粒子径2.5～3.5μm、Ca濃度3wt%）、SHIELD EX AC3（平均粒子径2.3～3.1μm、Ca濃度6wt%）、SHIELD EX AC5（平均粒子径3.8～5.2μm、Ca濃度6wt%）、富士シリシア化学（株）製のSHIELD EX（平均粒子径3μm、Ca濃度6～8wt%）、SHIELD EX SY710（平均粒子径2.2～2.5μm、Ca濃度6.6～7.5wt%）などを用いることができる。

【0058】上記成分（a）、（b）、（d）中に含まれるリン酸塩は、単塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩又は亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸塩を含む。

【0059】上記成分（c）、（d）中に含まれるカルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの1種または2種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む単塩のほか、リン酸カルシウム・亜鉛、リン酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。

【0060】上記成分（b）、（c）、（d）中に含まれる酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、乾式シリカのいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、水系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業（株）製のスノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスS、触媒化成工業（株）製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業（株）製のアデライトAT-20-050、アデライトAT-20N、アデライトAT-2030、アデライトAT-200S、アデライトAT-20Qなどを用いることができる。

【0061】また、密着系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業（株）製のオ

ン酸イオン量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、(d1)/(d2)+(d3)が99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、また、(d2)/(d3)が99/1を超えると溶出したカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、いずれの場合も耐食性が却って低下してしまう。

【0069】上記の防錆添加成分(a)～(f)は、先に述べたように腐食環境下において沈着効果(成分(a)～(d)の場合)、不動態化効果(成分(e)の場合)、吸着効果(成分(f)の場合)により、それぞれ保護皮膜を形成する。また、上記(a)～(d)、(e)、(f)の各成分によって得られる自己補修効果(上述した3つのタイプの保護皮膜形成効果)からして、より高度な自己補修性を得るには上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した以下のような組み合わせの防錆添加成分(B)を調整(配合)するものが好ましく、特に、下記(6)及び(7)の場合に最も高度な自己補修性(すなわち、耐自腐蝕性)が得られる。

【0070】(1) (e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(2) (e) モリブデン酸塩、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分  
(3) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(e) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

【0071】(4) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

(5) (e) モリブデン酸塩、及び(i) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分

【0072】(5) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(7) (e) モリブデン酸塩、(i) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i)

Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分  
ここで、適用し得るカルシウム化合物、リン酸塩、酸化ケイ素、Caイオン交換シリカについては、先に(a)～(d)の成分に関して述べたものと同様である。

【0073】上記(1)の(e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(e)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0074】ここで、(e)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0075】上記(2)の(e) モリブデン酸塩及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、(e)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(e)/(i)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。ここで、(e)/(i)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0076】上記(3)の(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(f)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(f)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また、(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0077】ここで、(f)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えては、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成でき

(1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など  
 (2) フッ素樹脂微粒子：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂など）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など  
 【0088】また、その他にも、脂肪族アミド系化合物（例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪族アミドなど）、金属石けん類（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど）、金属硫化物（例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど）、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの1種又は2種以上を用いてもよい。

【0087】以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子（なかでも、ポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子）が好適である。ポリエチレンワックスとしては、例えば、三井石油化学（株）製のサンワックス 131-P、サンワックス 181-P、三井石油化学（株）製のケミパール W-100、ケミパール W-200、ケミパール W-500、ケミパール W-800、ケミパール W-950などを用いることができる。

【0088】また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましく、例えば、ダイキン工業（株）製のルブロン L-2、ルブロン L-5、三井・デュポン（株）製のMP1100、MP1200、旭アイシーアイフロポリマーズ（株）製のフルオンディスパーション AD1、フルオンディスパーション AD2、フルオン L141J、フルオン L150J、フルオン L155Jなどが好適である。また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

【0089】有機皮膜中での固形潤滑剤（C）の配合量は、皮膜形成有機樹脂（A）100重量部（固形分）に対して、1～80重量部（固形分）、好ましくは3～40重量部（固形分）とする。固形潤滑剤（C）の配合量が1重量部未満では潤滑効果が乏しく、一方、配合量が80重量部を超えると脆性が低下するので好ましくない。

【0090】本発明の有機被覆鋼板が有する有機皮膜は、通常、皮膜形成有機樹脂（A）に自己補修性発現物質である、(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ

素、(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、テアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれた1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(B)が配合され、必要に応じて、固形潤滑剤(C)及び硬化剤などが添加されるが、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドーピング酸化銅など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加剤などの1種又は2種以上を添加することができる。

【0091】また、上記皮膜形成有機樹脂及び添加成分を含む皮膜形成用の塗料組成物は、通常、溶媒（有機溶剤及び/又は水）を含有し、さらに必要に応じて中和剤などが添加される。有機皮膜の乾燥膜厚は0.1～5μm、好ましくは0.3～3μm、さらに好ましくは0.5～2μmとする。有機皮膜の膜厚が0.1μm未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が5μmを超えると導電性、加工性が低下する。

【0092】次に、本発明の有機被覆鋼板の製造方法について説明する。本発明の有機被覆鋼板は、亜鉛めっき鋼板又はアルミニウムめっき鋼板の表面を必要に応じて化成処理した後、上述した皮膜形成有機樹脂（A）に対して、(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、

(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、テアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれた1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(B)が添加され、さらに必要に応じて固形潤滑剤(C)などが添加された塗料組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより製造される。なお、めっき鋼板の表面は、上記化成処理液又は塗料組成物を塗布する前に必要に応じてアルカリ処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理などの前処理を施すことができる。

【0093】めっき鋼板表面に化成処理液をコーティングする方法としては、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式のいずれでもよく、塗布方式ではロールコート（1ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、



各サンプルについて、日本バーカライジング(株)製のアルカリ処理液CLN-364S(80℃、スプレー2分)でアルカリ脱脂を行った後、上記の複合腐食試験(COT)を行い、所定サイクル後の白錆面積率で評価した。評価基準は、以下の通りである。

- ◎：白錆発生なし  
 ○+：白錆発生面積率5%未満  
 ○：白錆発生面積率5%以上、10%未満  
 ○-：白錆発生面積率10%以上、25%未満  
 △：白錆発生面積率25%以上、50%未満  
 ×：白錆発生面積率50%以上

#### 【0104】(4) 塗料密着性

各サンプルについて、メタリ系の焼付塗料(膜厚30μm)を塗装した後、沸水中に2時間浸漬し、直ちに着脱目(1mm間隔で10×10の基盤目)のカットを入れて、粘着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離\*

表 1

No.	種 類	片重量 (g/m <sup>2</sup> )
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	溶接亜鉛めっき鋼板	50
3	合金化溶接亜鉛めっき鋼板 (Fe16wt%)	50
4	溶接Zn-Al合金めっき鋼板 (Al5.5wt%)	90
5	溶接Zn-5wt% Al-0.5wt% Mg 合金めっき鋼板	90
6	溶接アルミニウムめっき鋼板 (Al-6wt% Si 合金めっき)	50

\* 面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

- ◎：剥離なし  
 ○：剥離面積率5%未満  
 △：剥離面積率5%以上、20%未満  
 ×：剥離面積率20%以上  
 【0105】(5) 加工性  
 プラック径φ120mm、ダイス径φ50mmで深絞り成形(無塗油条件)を行い、割れが生ずるまでの成形高さを評価した。評価基準は以下の通りである。

- ◎：絞り抜け  
 ○：成形高さ30mm以上  
 △：成形高さ20mm以上、30mm未満  
 ×：成形高さ20mm未満

#### 【0106】

【表1】

【0107】

※ ※ 【表2】

【化成処理条件】

No.	処理組成物			処理方法	膜厚	実測条件の適合
	種類	商品名等	番号			
1	リチウムシリケート	日産化学工業銅膜 LSS-35	SiO <sub>2</sub> /LiO <sub>2</sub> = 5.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
2	リチウムシリケート	日産化学工業銅膜 LSS-45	SiO <sub>2</sub> /LiO <sub>2</sub> = 4.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
3	リチウムシリケート	日産化学工業銅膜 LSS-75	SiO <sub>2</sub> /LiO <sub>2</sub> = 7.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
4	リチウムシリケート	デュポン社膜ボリシリケート42	SiO <sub>2</sub> /LiO <sub>2</sub> = 4.6~5.0	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
5	リン酸塩処理	日本バーカライジング商標 PB3912	—	スプレー→水洗・乾燥	2 μm	満足する
6	有機リン処理	アクリル-エチン共重合体	有機樹脂：エポキシ樹脂 = 100：10	塗布→150℃乾燥	1 μm	満足する
7	フィチン酸処理	三井化学製フィチン酸 10g/l 水溶液	—	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
8	タンニン酸処理	富士化学銅膜タンニン AL10g/l 水溶液	—	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
9	高分子シリケート処理	メキシコ銅膜銅膜ジエチルアミン酸アルミニウム塩	—	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
10	8価クロムフリー	所製クロム(Ⅲ)+リン酸	リン酸/クロム = 1.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
11	8価クロムフリー	所製クロム(Ⅲ)+リン酸	リン酸/クロム = 1.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
12	8価クロムフリー	所製クロム(Ⅲ)+リン酸	リン酸/クロム = 1.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する
13	8価クロムフリー	所製クロム(Ⅲ)+リン酸	リン酸/クロム = 1.5	塗布→150℃乾燥	0.5 μm	満足する

【0108】

【表3】



(重層部)  
【0112】

\*【表5】

※

表 6

No.	めっき鋼板	第一層被膜			第二層被膜						乾燥温度(℃)	膜厚(μm)	区 分
		皮膜組成物	樹脂組成物	防錆添加成分(B)	顔料調剤剤(C)		乾燥温度(℃)	膜厚(μm)					
					顔料種類	配合量			顔料種類	配合量			
1	1	1	1	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
2	1	1	2	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
3	1	1	3	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
4	1	1	4	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
5	1	1	5	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
6	1	1	6	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
7	1	1	7	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
8	1	1	8	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
9	1	—	1	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
10	1	—	2	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
11	1	—	3	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
12	1	—	4	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
13	1	—	5	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
14	1	—	6	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
15	1	—	7	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
16	1	—	8	15	15	—	—	—	—	140	1.5	本発明例	
17	1	1	1	—	—	—	—	—	—	140	1.5	比較例	

【0113】

※ ※【表7】

表 7

No.		性 能				区 分	
		外 観	耐白錆性	アルカリ腐蝕 後の耐白錆性	塗 料 密着性		
			CCT 40サイクル後	CCT 40サイクル後			
1	○	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	○+	○	◎	◎	—	本発明例
4	○	○+	○	◎	◎	—	本発明例
5	○	○	○—	◎	◎	—	本発明例
6	○	○	○—	◎	◎	—	本発明例
7	○	○	○—	◎	◎	—	本発明例
8	○	○	○—	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	○+	○	◎	◎	—	本発明例
12	○	○+	○	◎	◎	—	本発明例
13	○	○	○—	◎	◎	—	本発明例
14	○	○	○—	○	○	—	本発明例
15	○	○	○—	○	○	—	本発明例
16	○	○	○—	○	○	—	本発明例
17	○	×	×	◎	◎	—	比較例

【0114】

【表8】

表 10

No.	めっき鋼板	第一層皮膜			第二層皮膜						区分
		皮膜組成物	樹脂組成物	防錆添加成分(B)	顔料調剤剤(C)		乾燥温度(℃)	膜厚(μm)			
					種類	配合量					
									種類	配合量	
#1	#2	#3	#4	#5	#6						
30	1	1	1	15	15	—	—	140	0.001	比較例	
31	1	1	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例	
32	1	1	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例	
33	1	1	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例	
34	1	1	1	15	15	—	—	140	2.0	本発明例	
35	1	1	1	15	15	—	—	140	2.5	本発明例	
36	1	1	1	15	15	—	—	140	3.0	本発明例	
37	1	1	1	15	15	—	—	140	4.0	本発明例	
38	1	1	1	15	15	—	—	140	5.0	本発明例	
39	1	1	1	15	15	—	—	140	20.0	比較例	

[0117]

\* \* [表11]

表 11

No.		性 質				区 分
		耐白錆性 CCT	アルカリ腐蝕 後の耐白錆性 CCT		塗 料 性 密着性	
			40 サイクル後	40 サイクル後		
30	○	×	×	◎	—	比較例
31	○	○	○	◎	—	本発明例
32	○	○	○	◎	—	本発明例
33	○	○	○	◎	—	本発明例
34	○	◎	◎	◎	—	本発明例
35	○	◎	◎	◎	—	本発明例
36	○	◎	◎	◎	—	本発明例
37	○	◎	◎	◎	—	本発明例
38	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	◎	◎	◎	—	比較例
40	○	◎	◎	◎	◎	本発明例

※1 評価が不可能

[0118]

\* \* [表12]

表 12

No.	めっき鋼板	第一層皮膜			第二層皮膜						乾燥温度(℃)	膜厚(μm)	区 分
		成 鋼組成物	樹脂組成物	防錆添加成分(B)	顔料添加成分(C)		乾燥温度	膜厚					
					種類	配合量			種類	配合量			
40	1	1	1	15	15	—	—	40	1.5	比較例			
41	1	1	1	15	15	—	—	50	1.5	本発明例			
42	1	1	1	15	15	—	—	80	1.5	本発明例			
43	1	1	1	15	15	—	—	120	1.5	本発明例			
44	1	1	1	15	15	—	—	130	1.5	本発明例			
45	1	1	1	15	15	—	—	200	1.5	本発明例			
46	1	1	1	15	15	—	—	230	1.5	本発明例			
47	1	1	1	15	15	—	—	250	1.5	本発明例			
48	1	1	1	15	15	—	—	270	1.5	本発明例			
49	1	1	1	15	15	—	—	350	1.5	比較例			

[0119]

50 [表13]

表 15

No.	性 能					区 分
	昇 降	耐白錆性 CCT	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT	塗 料 密着性	加 工 性	
40サイクル後	40サイクル後					
50	○	○	○	◎	—	本発明例
51	○	○	○	◎	—	本発明例
52	○	○	○	◎	—	本発明例
53	○	○	○	◎	—	本発明例
54	○	○	○	◎	—	本発明例
55	○	○	○	◎	—	本発明例
56	○	○	○	◎	—	本発明例
57	○	○	○	◎	—	本発明例
58	○	○	○	◎	—	本発明例
59	○	○	○	◎	—	本発明例
60	○	○	○	◎	—	本発明例
61	○	○+	○+	◎	—	本発明例
62	○	○+	○+	◎	—	本発明例
63	○	○+	○+	×	×	本発明例

【0122】

\* \* 【表16】

表 16

No.	ゆつき 鋼 板	第一層皮膜			第二層皮膜					乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	区 分
		皮 膜 組成物	密 着 性	防 腐 性	防 腐 剤 加 入 分 (B)		阻 害 剤 含 量 (C)					
					種類 #4	割合率 #6	種類 #5	割合率 #6				
64	1	1	1	16	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
65	1	1	1	17	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
66	1	1	1	18	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
67	1	1	1	19	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
68	1	1	1	20	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
69	1	1	1	21	15	—	—	—	140	1.5	本発明例	
70a	1	1	1	1	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70b	1	1	1	5	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70c	1	1	1	7	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70d	1	1	1	12	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70e	1	1	1	13	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70f	1	1	1	14	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
70g	1	1	1	15	15	1	10	10	140	1.0	本発明例	
71	1	1	1	15	15	2	10	10	140	1.0	本発明例	
72	1	1	1	15	15	3	10	10	140	1.0	本発明例	
73	1	1	1	15	15	4	10	10	140	1.0	本発明例	
74	1	1	1	15	15	5	10	10	140	1.0	本発明例	
75	1	1	1	15	15	6	10	10	140	1.0	本発明例	

【0123】

【表17】

表 19

No.	外 観	性 能			区 分
		耐出酸 性 CCT 40サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 40サイクル後	塗料 密着性	
76	○	◎	◎	◎	○ 本発明例
77	○	◎	◎	◎	◎ 本発明例
78	○	◎	◎	◎	◎ 本発明例
79	○	◎	◎	○	◎ 本発明例
80	○	◎	◎	×	◎ 比較例
81	○	◎	◎	◎	— 本発明例
82	○	◎	◎	◎	— 本発明例
83	○	◎	◎	◎	— 本発明例
84	○	◎	◎	◎	— 本発明例
85	○	◎	◎	◎	— 本発明例
86	○	◎	◎	◎	— 本発明例
87	○	◎	◎	◎	— 本発明例
88	○	◎	◎	◎	— 本発明例

【0126】

\*20\*【表20】

表 20

No.	めっき鋼板	第一層皮膜			第二層皮膜						区 分
		種 類	Cr付着量 (金素Cr換算) (mg/m <sup>2</sup> )	組成物	防錆添加成分 (B)		防錆剤精測 (C)		乾燥 温度 (℃)	厚 度 (μm)	
					種類	配合量	種類	配合量			
89	1	10	50	1	15	15	—	—	140	0.8	本発明例
90	1	11	50	2	15	15	—	—	140	0.8	本発明例
91	1	12	50	3	15	15	—	—	140	0.8	本発明例
92	1	13	50	4	15	15	—	—	140	0.8	本発明例

【0127】

※ ※【表21】

表 21

No.	外 観	性 能			区 分
		耐出酸 性 CCT 50サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50サイクル後	塗料 密着性	
89	○	◎	◎	◎	— 本発明例
90	○	◎	◎	◎	— 本発明例
91	○	○	○	◎	— 本発明例
92	○	○	○	◎	— 本発明例

【0128】

【発明の効果】以上述べたように本発明の有機被覆鋼板は、製造時の処理液や製品の皮膜成分中に8種クロムを

全く含まず、しかも建材、家電、自動車等の用途の有機被覆鋼板として高度の耐食性を有し、また、皮膜外觀、塗料密着性等にも優れている。

Fターム(参考) 4C075 CA33 DB02 DB05 DB07 DC01  
 DC32 DC38 EA17 EB33  
 4F106 AA02B AA02H AA04B AA04H  
 AA17 AA20E AA20H AB03A  
 AB05B AB05H AB10A AB18A  
 AB31 AH07B AH07H AJ11  
 AJ11H AK01B AK04 AK04H  
 AK16 AK1R AK18H AK36  
 AK36H AK41 AK51 AK51H  
 AK53 AK53B AK70 AK71  
 AL06 AL06B AR00C BA02  
 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07  
 BA10A BA10B BA13 CA02  
 CA14 CA14B CA19 CA19B  
 EH46 EH71 EH71A EJ42  
 EJ68 EJ68C EJ66 GE07  
 GR32 GR49 JA20B JB02  
 JB13B JK06 JL01 JL02  
 JM02B YY00B  
 4J038 DB001 DB301 HA216 HA246  
 HA416 HA446 JB17 JB34  
 JC02 JC18 NA03 PB05 PB07  
 PC02  
 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13  
 AA22 BA01 BA02 BA03 BA08  
 BB04 BB06 BB08 BB09 CA02  
 CA16 CA23 CA29 CA36 CA37  
 CA39 CA41 DA15 DA16  
 4K044 AA02 AB02 BA10 BA14 BA17  
 BA21 BB03 BB04 BC02 BC04  
 BC05 CA11 CA18 CA33  
 4K062 AA01 BA08 BA10 BA14 BB18  
 BB21 BB22 BC07 BC09 BC12  
 BC15 BC19 CA02 CA04 FA12  
 FA16 GA08

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335955

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

C23C 22/07  
B05D 3/10  
B05D 7/14  
B05D 7/24  
B32B 15/08  
B32B 15/18  
B32B 27/38  
C09D 5/08  
C09D163/00  
C09D201/00  
C23C 22/40  
C23C 22/42  
C23C 26/00  
C23C 28/00  
C23F 11/00

(21)Application number : 2000-161050

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 30.05.2000

(72)Inventor : MATSUZAKI AKIRA  
ANDO SATOSHI  
YOSHIMI NAOTO  
KUBOTA TAKAHIRO  
YAMASHITA MASAOKI

**(54) ORGANIC COMPOUND COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic compound coated steel sheet safe and harmless to a person in the production and also utilization, and excellent in corrosion resistance.

**SOLUTION:** The surface of a galvanized steel sheet or an aluminum-based plated steel sheet is provided with an organic film containing any rust preventive addition component (B) selected from (a) Ca ion-exchanged silica and phosphate, (b) Ca ion-exchanged silica, phosphate and silicon oxide, (c) a calcium compound and silicon oxide, (d) a calcium compound, phosphate and silicon oxide, (e) molybdate, (f) one or more kinds of organic compounds selected from triazoles, thiols, tiadiazoles, tiazoles and thiurams by 1 to 100 pts.wt. in total (solid content) to 100 pts.wt. (solid content) of a film forming organic resin (A).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



[Patent number]	3911965
[Date of registration]	09.02.2007
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

# NOTICES \*

0 and 100% are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original exactly.  
 Please show the word which can not be translated  
 in the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim 1] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, carry out 1-100 weight section (solid content) of the rust-proofing additional component (B) of either of following (a) - (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), (a) calcium bor-oxo-exchange silica and a phosphate (b) calcium bor-oxo-exchange silica, phosphate, a silicon oxide (c) line compound, and a silicon oxide (d) calcium bor-oxo-exchange silica, phosphate, a silicon oxide (e) line compound, and a silicon oxide (f) line compound. The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat one or more sorts of whose organic compound thickness chosen from phosphate and silicon oxide (a) molybdate (f) triazole, thiols, thiazole, thiazole, and thiurams are 0.1-5 micrometers.

[Claim 2] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, carry out 1-100 weight section (solid content) of the rust-proofing additional component (B) of either of following (a) - (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), (a) calcium bor-oxo-exchange silica and a phosphate (b) calcium bor-oxo-exchange silica, phosphate, a silicon oxide (c) line compound, and a silicon oxide (d) calcium bor-oxo-exchange silica, phosphate, a silicon oxide (e) line compound, and a silicon oxide (f) line compound. The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat molybdate (g) calcium, line compound (h) phosphate, and/or whose silicon oxide thickness are 0.1-5 micrometers.

[Claim 3] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance characterized by having the organic coat which carries out 1-100 weight section (solid content) of following (a) and the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate.

[Claim 4] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content) is received following (a) and carry out 1-100 weight section (solid content) of the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Claim 5] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, carry out 1-100 weight section (solid content) of following (a) and the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Claim 6] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, carry out 1-100 weight section (solid content) of following (a) and the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Claim 7] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, carry out 1-100 weight section (solid content) of following (a) and the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

thickness chosen from molybdate (f) triazole, thiols, thiazole, thiazole, and thiurams are 0.1-5 micrometers.  
 [Claim 7] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content) is received following (a) and carry out 1-100 weight section (solid content) of the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Claim 8] On the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content) is received following (a) and carry out 1-100 weight section (solid content) of the rust-proofing additional component (B) of (f) in total to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content), and whose (a) molybdate (f) calcium bor-oxo-exchange silica thickness is 0.1-5 micrometers on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Claim 9] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 characterized by the content of this solid lubricant (C) being 1-80 weight section (solid content) to the coat formation organic resin (A) 100 weight section (solid content) including solid lubricant (C) further.

[Claim 10] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 characterized by coat formation organic resin (A) being organic macromolecule resin which has an OH radical end and/or a CDOH radical.

[Claim 11] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 10 characterized by organic macromolecule resin being thermosetting resin.

[Claim 12] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 11 characterized by thermosetting resin being an epoxy resin and/or a modified epoxy resin.

[Claim 13] The organic covering steel plate excellent in the corrosion resistance according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12 characterized by having the chemical conversion coat which does not contain hexavalent chromium on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and having an organic coat on it at the upper layer.

[Translation done.]

## NOTES \*

and JP11 are not responsible for any  
 errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original  
 society.  
 (The words which can not be translated  
 in the drawings, any words are not translated.)

## TAILED DESCRIPTION

tailed Description of the Invention]

[0001] The object of the invention is to solve the problem of environmental problems, such as volatilization of lead, etc. of the effect on the operator and user who deal with a product about the optimal resin covering steel plate for an automobile, a household electric appliances, a building materials application, etc. the cure against waste water treatment at the time of manufacture of the harmful matter from the product under an operating environment further, this invention relates to the environmental cost surface treated steel sheet which do not contain heavy metal, such as chromium harmful to an environment and the body, lead, cadmium, and mercury, at all the time of manufacture, and a product.

[Description of the Prior Art] From the former, the steel plate with which eliminate treatment movement was performed is broadly used for the front face of a zinc plating steel plate, an aluminum system plating steel plate at the steel plate for home electronics, the steel plate building materials, and the steel plate for automobiles in order to raise corrosion resistance (rust-proof, rust-proof nature). This chromate treatment is the economical art which can be performed comparatively easily (excellent in corrosion resistance and 1).

[0003] Although chromate treatment uses the hexavalent chromium which is the public nuisance criterion from this hexavalent chromium being processed with a deacid system in down stream processing, and it being returned and collected completely, and not being emitted to a stream, a chromium elution out of a chromate film being mostly made to zero according to the sealing action by the organic coat. However, the motion which is going to reduce use of heavy metal including hexavalent chromium independently from the latest global environment problems is making it not pollute an environment, or it does not include heavy metal as much as possible in a coating material. In this sense, the use of a zinc system plating steel plate is a good method. Since it is such in order to prevent penetration of the white rust of a zinc system plating steel plate, many pollution-free processing techniques by chromate treatment and so-called chromium free techniques are proposed. Among them, some approaches using an organic resin compound or organic resin are also proposed, for example, the following approaches can be mentioned.

[0005] (1) The approach using a tannic acid (for example, JP-51-71223A)  
 (2) The approach using the demercoating coating which mixed the tannic acid with an epoxy resin and amino resin (for example, JP-59-90581 A)  
 (3) How [0006] to use the chelate force of tannic acid: such as an approach (for example, JP-59-57660 A) using the mixed constituents of amino acid system resin and multiple-valued phenolic acid (4) The surface treatment approach which applies a hydrazine derivative water solution to a front face of a tin plate or a galvanized steel plate (for example, JP-53-27694B, JP-56-3861B)

(5) The approach using the raw powder containing the amine addition salt, which was made to add an amino compound to a mixture of acryl ZAROKSHIN and a benzotriazole SOC, and was obtained (for example, JP-59-100784 A)  
 (6) The approach using the processing agent which mixed a heterocyclic compound and tannic acids, such as a benzotriazole compound (for example, JP-57-192287 A)

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a trouble which is described below in these conventional techniques. First, each approach of above-mentioned (1) ~ (4) has a problem in respect of corrosion resistance. This has a cause in the coat obtained having the self-repair effectiveness by neither of the approaches. That is, with a chromium film, it is (a) The barrier effectiveness: The obstruction effectiveness over corrosion factors (water, oxygen, chlorine, etc.) with a trivalent Cr subject's poorly soluble compound (hydration oxide) (b) The self-repair effectiveness: Discover advanced corrosion resistance according to the synergistic effect of both of the protective film formation effectiveness in the corrosion origin by 6 ~ 8 Cr. However, with the conventional chromium free technique, even if not depended on chromium, the barrier effectiveness, the self-repair effectiveness, and the corrosion resistance are not improved. It is to be noted that the corrosion resistance was unreliable.

[0008] Moreover, the corrosion resistance of the approach of the above (1) is not only inadequate, but the uniform appearance after processing is not acquired. Moreover, it is not a thing with an eye on especially the approach of the above (2) forming a thin film-like (0.1 ~ 0.3 micrometers) rust-proofing coat in a zinc system or an aluminum system plating front face in the shape of a thin film for this reason, sufficient corrosion prevention effectiveness is not acquired. [0009] This approach of the above (4) is not what was applied about the zinc system or the aluminum system plating steel plate, and even if it applies to a zinc system or an aluminum system plating steel plate, since the coat obtained does not have the network structure, it will not have sufficient barrier nature, and its corrosion resistance will be still more inadequate for this reason. Moreover, although using water soluble polymeric compounds (polyvinyl alcohol, a melamine copolymer, acrylate ester copolymer, etc.) in the approach of the above (5) with an aqueous solution, the corrosion resistance was not indicated by JP-56-537272 B and JP-56-103361 B corrosion resistance sufficient with the mere mixture of a hydrazine derivative water solution and a water soluble polymer compound is not acquired.

[0010] Furthermore, the corrosion resistance which was not a thing with an eye on the approach of the above (6) and (8) also forming a rust-proofing coat in a zinc system or an aluminum system plating steel plate front face for a short time, and was excellent since there was no barrier nature to corrosion factors, such as oxygen and water, even if it applied the processing agent to the plating steel plate front face is not acquired. Moreover, although mixing with resin (an epoxy resin, acrylate resin, urethane resin, nitrocellulose resin, vinyl chloride resin, etc.) is also described as an additive about the approach of (6), corrosion resistance sufficient with the mere mixture of heterocyclic compounds, such as a benzotriazole compound, and resin is not acquired.

[0011] Moreover, in order to remove the oil applied to the front face by press working of sheet metal etc., such approach of above-mentioned (1) ~ (8) is not on practical use conditions which permit with a pH by a spray coat of sheet metal etc. The reason is that the oil is not removed and it has a problem that the corrosion resistance cannot be held. Therefore, these approaches are not what was suitable for practical use as an approach of forming a rust-proofing coat. Therefore, the purpose of this invention solves the technical problem of such a conventional technique, and is to offer the organic covering steel plate with which insurance and the corrosion resistance which was harmless and was moreover excellent are acquired excluding heavy metal, such as hexavalent chromium, in a coat also in case it is used, a production process end.

[0012]

















[illegible]

分類	種別 (主成分/材料)	規格
1 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
2 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
3 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
4 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
5 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
6 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
7 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
8 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
9 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部
10 熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂/硬化剤、有機溶剤	エポキシ樹脂: 100重量部、硬化剤: 10重量部

[illegible]



2

[illegible]

433

Table 8

[illegible]

1931

athia 2

191101

Table 10]

05 20

[illegible]

[01:57]

[Table 11]





